



Presentation: Front

Image: Small

Français

9 of 10

[View Images](#)

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION  
TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification<sup>6</sup>: B01D 53/94, B01J 23/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Int. Publication Number: <b>WO 98/28063</b></p> <p>(43) Int. Publication Date: 02 July 1998 (02.07.1998)</p>
<p>(21) Int. Application Number: PCT/FR97/02351</p> <p>(22) Int. Filing Date: 18 December 1997 (18.12.1997)</p> <p>(30) Priority Data 96/15836 Filed on 23 December 1996 FR (23.12.1996)</p> <p>(71) Applicant: RHODIA CHIMIE 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex ; (FR). [FR/FR]. (for all designated states except US)</p> <p>(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants: BLANCHARD, Gilbert 5, allée des Acacias, F-60330 Lagny-le-Sec ; ( FR ) [FR/ FR]. VISCIGLIO, Valérie 32, rue La Fontaine, F-75016 Paris ; ( FR ) [FR/ FR].</p> <p>(74) Agent: DUBRUC, Philippe Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex ; (FR).</p>	<p>(81) Designated States: CA, JP, KR, NO, US ; European patent ( AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE )</p> <p>Published <i>With international search report.</i></p> <p><i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i></p>	
<p>(54) METHOD FOR TREATING EXHAUST GAS OF INTERNAL COMBUSTION Title: ENGINES FUNCTIONING WITH SULPHUR-CONTAINING FUEL No Image Available.</p> <p>(57) Abstract The invention concerns a method for treating exhaust gas of internal combustion engines functioning with sulphur-containing fuel. This method is characterised in that it consists in using as catalyst a composition with base of a cerium oxide and a zirconium oxide, in a cerium/zirconium atomic proportion of at least 1, and of at least an oxide selected among yttrium, lanthanum and praseodym oxides having a specific surface area</p>		

of at least 35m<sup>2</sup> /g after 6 hour calcination at 900 ° C.



Presentation: Front



Image: Small



Français



9 of 10

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-507877

(P2000-507877A)

(43) 公表日 平成12年6月27日 (2000. 6. 27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

B 0 1 D 53/86

Z A B

B 0 1 D 53/36

Z A B D

B 0 1 J 23/10

B 0 1 J 23/10

A

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-528461  
 (86) (22) 出願日 平成9年12月18日 (1997. 12. 18)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年6月22日 (1999. 6. 22)  
 (86) 国際出願番号 P C T / F R 9 7 / 0 2 3 5 1  
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 2 8 0 6 3  
 (87) 国際公開日 平成10年7月2日 (1998. 7. 2)  
 (31) 優先権主張番号 9 6 / 1 5 8 3 6  
 (32) 優先日 平成8年12月23日 (1996. 12. 23)  
 (33) 優先権主張国 フランス (F R)  
 (81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), C A, J P, K R, N O, U S

(71) 出願人 ロディア シミ  
 フランス国 エフ92408 クールブボワ  
 セデックス, ケ ポール ドウーメ, 25  
 (72) 発明者 ブランシャール, ジルベール  
 フランス国 エフ60330 ラニールセック,  
 アレ デ ザカシア, 5  
 (72) 発明者 ヴィスイグリオ, ヴァレリー  
 フランス国 エフ75016 パリ, リュ ラ  
 フォンテーヌ, 32  
 (74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 硫黄を含有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスを処理する方法

## (57) 【要約】

本発明は、硫黄を含有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスを処理する方法に関する。この方法は、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムをセリウム/ジルコニウム原子割合少なくとも1でベースにしかつイットリウム、ランタン及びプラセオジウム酸化物から選ぶ少なくとも一種の酸化物をベースにし及び900℃において6時間か焼した後比表面積少なくとも35m<sup>2</sup>/gを示す組成物を触媒として使用することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

1. 硫黄を含有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスを処理する方法であって、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムをセリウム／ジルコニウム原子割合少なくとも1でベースにしかつイットリウム、ランタン及びプラセオジム酸化物から選ぶ少なくとも一種の酸化物をベースにし及び900℃において6時間か焼した後に比表面積少なくとも $35\text{ m}^2/\text{g}$ を示す組成物を触媒として使用することを特徴とする方法。

2. 900℃において6時間か焼した後に、比表面積少なくとも $40\text{ m}^2/\text{g}$ 、一層特には少なくとも $45\text{ m}^2/\text{g}$ を示す組成物を使用することを特徴とする請求項1の方法。

3. 1000℃において6時間か焼した後に、比表面積少なくとも $14\text{ m}^2/\text{g}$ 、一層特には少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、なお一層特には少なくとも $30\text{ m}^2/\text{g}$ を示す組成物を使用することを特徴とする請求項1又は2の方法。

4. 硫黄少なくとも30ppm、一層特には少なくとも50ppm、なお一層特には少なくとも200ppmを含有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスの処理を実施することを特徴とする先の請求項の一の方法。

5.  $\text{Ce}_x\text{Zr}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 式（式中、Mは、イットリウム、ランタン及びプラセオジムを含む群から選ぶ少なくとも一種の元素を表し、 $z$ は0～0.3、一層特には0.02～0.2であり、 $x/y$ 比は、1～19、一層特には1～9、なお一層特には1.5～4であり、0の外の限界の値を含み、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、 $x+y+z=1$ なる関係によってつながれる）の組成物を使用することを特徴とする先の請求項の一の方法。

6. 固溶体の形態で存在する組成物を使用することを特徴とする先の請求項の一の方法。

7. 硫黄を含有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスを処理するための触媒系であって、請求項1～6の一の方法において使用するタイプの組成物を含むことを特徴とする触媒系。

8. 基材上のコーティングで構成され、該コーティングは、上述した組成物

を含むことを特徴とする請求項 7 の触媒系。

## 【発明の詳細な説明】

硫黄を含有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスを処理する方法

本発明は、硫黄を含有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスを処理する方法に関する。

いわゆる多機能触媒は、現在内燃機関からの排気ガスを処理するために使用されている（自動車アフターバーニング触媒）。多機能触媒は、排気ガス中に存在する特に一酸化炭素及び炭化水素の酸化ばかりでなく、またこれらのガス中に存在する窒素酸化物の還元も実施することができる触媒（「スリーウェイ」触媒）を意味すると理解される。酸化ジルコニウム及び酸化セリウムは、今日、このタイプの触媒用に特に重要でありかつ有利な二種の構成成分として明らかである。

これらの触媒は、有効であるためには、まず初めに、高い温度においてさえ、高い比表面積を示さなければならない。加えて、セリウムは、処理すべきガス混合物の酸素含量の変動に関して緩衝力を確実にすることを可能にし、これより三種の主要な汚染物、すなわちCO、HC及びNO<sub>x</sub>に関して触媒の性能を向上させることを可能にすることが知られている。この緩衝力は、酸化性環境において酸素を貯蔵しかつ還元性環境において酸素を戻す能力によって評価する。しかし、この酸素貯蔵容量は、触媒が硫黄含有化合物を含有する媒体中で作動する場合には、大きく低下する。これより、それが、いく種かの触媒は、硫黄含有化合物を帯びた燃料で作動するエンジンからの排気ガスを処理するのに使用される場合には、非能率的になると判明し得ることである。

発明の目的は、これより、そのような燃料を使用する場合に、許容し得る値のままの酸素貯蔵容量を有する触媒組成物を開発することである。

この目的で、硫黄を含有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスを処理する発明に従う方法は、酸化セリウム及び酸化ジルコニウムをセリウム／ジルコニウム原子割合少なくとも1でベースにしかつイットリウム、ランタン及びプラセオジウム酸化物から選ぶ少なくとも一種の酸化物をベースにし及び900℃

において6時間か焼した後比表面積少なくとも35 m<sup>2</sup>/gを示す組成物を触

媒として使用することを特徴とする。

発明は、また、硫黄を含有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスを処理するための触媒系であって、上述したタイプの組成物を含むことを特徴とする触媒系にも関する。

発明のその他の特徴、詳細及び利点は、下記の記述、並びにそれを例示する意図の種々の具体的であるが、制限するものでない例を読む際に更に一層十分に明らかになるものと思う。

発明の方法の関係において使用することができる組成物について、今説明することにする。

これらの組成物は、酸化セリウム及び酸化ジルコニウム並びにイットリウム、ランタン及びプラセオジウム酸化物から選ぶ少なくとも一種の酸化物をベースにする。セリウム／ジルコニウム原子割合は、少なくとも1である。

発明の組成物は、 $Ce_xZr_yM_zO_2$ 式（式中、Mは、イットリウム、ランタン及びプラセオジウムを含む群から選ぶ少なくとも一種の元素を表す）に一致することができる。この式において、 $z$ は0よりも大きく、大きくて0.3の値を示すのが好ましく、一層特には0.02～0.2にすることができる。 $x/y$ 比は、1～19、一層特には1～9、なお一層特には1.5～4にすることができ、0の外の限界の値を含み、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、 $x + y + z = 1$ なる関係によってつながれる。

発明の組成物の別の特徴は、それらの比表面積である。すなわち、それらは、900℃において6時間か焼した後に比表面積少なくとも35 m<sup>2</sup>/gを示す。この表面は、一層特には少なくとも40 m<sup>2</sup>/gになることができる。それは、なお一層特には少なくとも45 m<sup>2</sup>/gになることができる。

発明の組成物は、また、1000℃において6時間か焼した後でさえ、依然有意なままの表面を示すこともできる。これらの表面は、少なくとも14 m<sup>2</sup>/g、一層特には少なくとも20 m<sup>2</sup>/g、なお一層特には少なくとも30 m<sup>2</sup>/gになることができる。

発明の組成物は、有利には固溶体の形態を示すことができる。これらの組成物

のx線回折スペクトルは、実際、後者の範囲内で、単一の均質な相の存在することを示す。セリウムに最も富む組成物について、この相は、実際、結晶性酸化第二セリウム $\text{CeO}_2$ の相であって、その単位セルパラメーターが純酸化セリウムに対して多かれ少なかれ食い違うものに一致し、これより酸化第二セリウムの結晶格子へのジルコニウム及び適するならばその他の元素の加入を反映し、これより真の固溶体の調製を反映する。

上記の組成物の調製方法を、今説明することにする。

発明に従う方法の第一段は、少なくとも一種のセリウム化合物、少なくとも一種のジルコニウム化合物及び少なくとも一種のイットリウム、ランタン又はプラセオジム化合物を含有する混合物を液状媒体中、通常水性相中で調製するに在る。この混合物は、ジルコニウム溶液を用いることによって調製する。

このジルコニウム溶液は、酸がジルコニウムを含む反応体に作用することから生じることができる。適した反応体として、ジルコニウムの炭酸塩、水酸化物又は酸化物を挙げることができる。その作用は、硝酸、塩酸又は硫酸のような無機酸によって実施することができる。硝酸が好適な酸であり、これより硝酸が炭酸ジルコニウムに対して作用することから生じる硝酸ジルコニルを使用することを極めて特に挙げることができる。酸は、また、酢酸又はクエン酸のような有機酸にすることもできる。

発明に従えば、このジルコニウム溶液は、下記の特性を示さなければならない。この溶液を酸/塩基滴定する間に平衡点に達するのに必要な塩基の量は、モル比として、 $\text{OH}^-/\text{Zr} \leq 1.65$ なる条件を確実にしなければならない。一層特には、この比は、大きくて1.5、なお一層特には大きくて1.3にすることができる。得られた組成物の比表面積は、この比が小さい場合に、増大する傾向を有するのが普通である。

酸/塩基滴定は、知られているやり方で実施する。それを最適な条件下で実施するためには、ジルコニウム元素として表して濃度およそ $3 \times 10^{-2}$ モル/リットルにもたらした溶液を滴定することができる。それに、1N水酸化ナトリウム溶液を、攪拌しながら加える。平衡点（溶液のpHの変化）は、これらの条件下で、はっきりした方法で求められる。この平衡点は、 $\text{OH}^-/\text{Zr}$ モル比によっ



て

表される。

セリウム化合物として、特に例えば硝酸塩又は硝酸第二セリウムアンモニウムのような、セリウム (I V) 塩のようなセリウム塩を挙げることができ、これらは、本例において特に良く適している。硝酸第二セリウムを使用するのが好ましい。セリウム (I V) 塩の溶液は、第一セリウム状態のセリウムを含有することができるが、それは、少なくとも85%のセリウム (I V) 塩を含有するのが好ましい。硝酸第二セリウム水溶液は、例えば硝酸を、慣用的に第一セリウム塩、例えば硝酸第一セリウムの溶液とアンモニア水溶液とを過酸化水素の存在において反応させることによって調製される酸化第二セリウム水和物と反応させることによって得ることができる。また、文献FR-A-2, 570, 087に記載されている通りの硝酸第一セリウム溶液を電解酸化するプロセスに従って得られる硝酸第二セリウム溶液も使用することができ、これは有利な出発原料を構成することができる。

ここで、セリウム (I V) 塩の水溶液は、初期遊離酸性度、例えば0.1~4 Nの範囲の規定度を示すことができることに留意されるものと思う。本発明に従えば、上述した通りの遊離酸性度を有効に示すセリウム (I V) 塩の初期溶液を、例えばアンモニア水溶液又は代わりにアルカリ金属 (ナトリウム、カリウム、等) 水酸化物の溶液のような塩基 (好ましくは、アンモニア水溶液) を使用することが、丁度この酸性度を制限するように加えることによってあらかじめ多かれ少なかれ徹底的に中和しておいた溶液程に可能である。次いで、後者の場合では、実施において初期セリウム溶液の中和度 (r) を下記式によって規定することが可能である：

$$r = \frac{n_3 - n_2}{n_1}$$

式中、 $n_1$  は、中和した後の溶液中に存在するCe (I V) の全モル数を表し； $n_2$  は、セリウム (I V) 塩水溶液によって導入される初期遊離酸性度を中和するのに有効に必要なOH<sup>-</sup>イオンのモル数を表し；及び $n_3$  は、塩基を加えるこ

とによって導入されるOH<sup>-</sup>イオンの全モル数を表わす。「中和」の代わりの形態を

実施する場合に、すべての場合において、水酸化物種Ce(O)<sub>r</sub> (r=4) の完全な沈殿を得るのに必要であろう量の塩基よりも絶対的に少なくしなければならぬ量の塩基を使用する。従って、実施において、制限を、1を越えない、好ましくはなお0.5を越えない中和度に設定する。

イットリウム、ランタン又はプラセオジム化合物は、特に水に可溶性の化合物が好ましい。

発明の方法において用いることができるイットリウム、ランタン又はプラセオジム化合物として、例えば無機酸又は有機酸の塩、例えば硫酸塩、硝酸塩、塩化物又はアセテートタイプの塩を挙げることができる。硝酸塩が特に良く適していることに留意されるものと思う。これらの化合物は、また、ゾルの形態で導入することができる。これらのゾルは、例えばこれらの化合物の塩の塩基で中和することによって得ることができる。

混合物中に存在するセリウム、ジルコニウム及びイットリウム、ランタン又はプラセオジムの量は、最終の所望する組成物を得るために要求される化学量論割合に一致しなければならない。

初期混合物はこのようにして得られ、次いで、それを発明に従う方法の第二段に従って加熱する。

この熱処理（また、熱加水分解としても知られる）を実施する温度は、80℃～反応混合物の臨界温度、特に80～350℃、好ましくは90～200℃にすることができる。

この処理は、用いる温度条件に従い、標準大気圧下か又は例えば熱処理の温度に対応する飽和蒸気圧のような加圧下のいずれかで実施することができる。処理温度を反応混合物の還流温度よりも高く（すなわち、通常100℃よりも高く）するように選ぶ、例えば150～350℃の間で選ぶ場合に、作業は、次いで、上述した種を含有する水性混合物を密閉空間（一層一般的にはオートクレーブとして知られる密閉反応装置）中に導入することによって実施し、必要な圧力は、

次いで反応混合物を加熱するだけで生じる（自生圧）。上に挙げた温度条件下でかつ水性媒体中で、これより、例示として、密閉反応装置内の圧力は、1 バール（ $10^5 \text{ Pa}$ ）よりも大きい値～165 バール（ $165 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）、好ましく

は5 バール（ $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）～165 バール（ $165 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）の範囲になることを特定することが可能である。また、外圧をかけ、それを次いで加熱から生じる圧力に加えることも可能であるのはもちろんである。

加熱は、空気雰囲気下か又は不活性ガス雰囲気、好ましくは窒素下のいずれかで実施することができる。

処理の期間は臨界的なものではなく、これより広い範囲内で、例えば1～48 時間の間で、好ましくは2～24 時間の間で変えることができる。

加熱段階の終わりに、固体沈殿が回収され、これは、例えばろ過、沈降、排液又は遠心分離のような任意の慣用の固／液分離技術によってその混合物から分離することができる。

加熱段階の後に、例えばアンモニア水溶液のような塩基を沈降混合物中に導入することが有利になり得る。これは、沈殿された種の回収量を増大するのを可能にさせる。

また、同じようにして、加熱段階の後に、過酸化水素を加えることも可能である。

回収されたままの生成物に、次いで水による及び／又は水性媒体による洗浄を周囲温度～沸騰温度の間の温度で施すことができる。残留水を除くために、洗浄した生成物を最終的に、随意に、例えば空気中で、80～300℃、好ましくは100～150℃の範囲にすることができる温度で乾燥させることができ、乾燥は、一定の重量が得られるまで続ける。

生成物を回収しかつ随意に塩基又は過酸化水素を加えた後に、上記した通りの加熱段階を同一の又は非同一の方法で、次いで再び生成物を液体媒体、特に水中に入れることにより、かつ例えば熱処理サイクルを実施することにより、一度又は数度繰り返すことがもちろん可能であることに留意されるものと思う。

プロセスの最後の段階において、回収された沈殿を、随意に洗浄及び／又は乾

燥した後に、次いで焼成する。特定の実施態様に従えば、熱加水分解処理した後に及び随意に再び生成物を液体媒体に入れかつ追加の処理の後に、直接得られた反応混合物をアトマイゼーションによって乾燥させることが可能である。

か焼は、温度通常200～1200℃、好ましくは300～900℃で実施す

る。採用するか焼温度が高くなるにつれて、生成物の比表面積は小さくなることを考慮に入れて、このか焼温度は、プリカーサーを酸化物に転化させるのに十分にしなければならず、かつそれは、また、後に触媒組成物を使用する温度の関数としても選ぶ。か焼の期間は、それとしては、広い範囲内で、例えば1～24時間の間で、好ましくは4～10時間の間で変えることができる。か焼は、空気下で実施するのが普通であるが、例えば不活性ガス下で実施するか焼を排除しないのは極めて明らかである。

上記した通りの又は上述したプロセスにおいて得られる通りの組成物は、粉末の形態で供されるが、可変サイズのグラニュール、球、シリンダー又はハネカムの形態で供するために、随意に造形することができる。これらの組成物は、触媒の分野において一般に使用される任意の担体、すなわち特に熱不活性な基材又は担体に適用することができる。この担体は、アルミナ、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、シリカ、スピネル、ゼオライト、シリケート、結晶性シリコアルミニウムホスフェート又は結晶性アルミニウムホスフェートから選ぶことができる。組成物は、また、これらの組成物をベースにしかつ触媒特性により、例えばセラミック又は金属モノリスタップの基材をベースにした、コーティング（薄め塗膜）を含む触媒系において使用することもできる。コーティングは、それ自体、また、上述したもののタイプの担体を含有することもできる。このコーティングは、懸濁体を形成し、それを次いで基材上に付着させることができるように、組成物を担体と混合することによって得られる。

このために、発明は、上記したタイプの組成物、一層特には基材上のコーティングで構成され、該コーティングは上述した組成物を含む系を含むことを特徴とする触媒系を包含する。

発明の組成物は、貴金属と組み合わせて用いることができる。これらの金属の

性質及びこれらの金属をこれらの組成物に組み込むための技術は、当業者に良く知られている。例えば、金属は、白金、ロジウム、パラジウム又はイリジウムにすることができ、それらは、特に含浸によって組成物に組み込むことができる。

発明の組成物は、特に、硫黄を含有する燃料、すなわち硫黄含量少なくとも30 ppm、一層特には少なくとも50 ppm、なお一層特には少なくとも200

ppm（硫黄元素として表す含量）を有する燃料によって作動する内燃機関からの排気ガスを処理するのに特に有用である。硫黄なる用語は、広い意味の範囲内で、すなわち硫黄を表すが、また燃料中に存在する硫黄含有化合物も表すとして理解されなければならない。これは、上記したタイプの貴金属と組み合わせて用いかつ下記に挙げるテスト条件下での発明の組成物は、一般に酸素貯蔵容量少なくとも4.5 ml O<sub>2</sub>/g、一層特には少なくとも5 ml O<sub>2</sub>/gを示し、かつそれらは、硫黄の存在において熱処理した後に、大きくてこの容量の20%の減少を受けるにすぎず、これは知られている触媒によって示される減少よりも小さいことが観察されるためである。

今、例を挙げることにする。例1～4は、生成物の調製について記載する。

#### 例1

本例は、Ce<sub>0.645</sub>Zr<sub>0.30</sub>Y<sub>0.055</sub>式の混合酸化物に関する。

NH<sub>4</sub>OHを加えることによって、 $r = -0.22$ （ $r$ は、上に定義した通りである）になるように予備中和した硝酸第二セリウム溶液、硝酸イットリウム溶液及び上に定義した意味の範囲内で、モル比条件OH<sup>-</sup>/Zr = 1.17に相当する硝酸ジルコニル溶液を、上記の混合酸化物を得るのに要求される化学量論割合で混合する。

この混合物の濃度（種々の元素の酸化物として表す）を80 g/lに調節する。次いで、この混合物を150℃に4時間もたす。

次いで、アンモニア水溶液を反応混合物に、pHが8.5よりも大きくなるように加える。このようにして得られた反応混合物を沸点に2時間もたす。沈降、次いでくみ出す（draw off）ことによって分離した後に、固体生成物を再懸濁させ、このようにして得られた反応混合物を100℃において1時間処

理する。このようにして得られた反応混合物をアトマイゼーションによって乾燥させる。乾燥させた生成物の一部を900℃において6時間焼成する。このようにして得られた焼成された生成物は、表面47 m<sup>2</sup>/gを示す。

#### 例2

本例は、Ce<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.31</sub>La<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>式の混合酸化物に関する。

溶液の混合及び従った手順は、例1と同じであり、硝酸イットリウムを硝酸ラ

ンタンに代えた。900℃において6時間か焼した後に得られた生成物は、表面44 m<sup>2</sup>/gを示す。

#### 例3

本例は、Ce<sub>0.66</sub>Zr<sub>0.30</sub>Pr<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>式の混合酸化物に関する。

溶液の混合及び従った手順は、例1と同じであり、硝酸イットリウムを硝酸プラセオジウムに代えた。900℃において6時間か焼した後に得られた生成物は、表面40 m<sup>2</sup>/gを示す。

#### 比較例4

本例は、Ce<sub>0.62</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub>式の混合酸化物に関する。

硝酸第二セリウム溶液及び硝酸ジルコニル溶液を、上記の混合酸化物を得るのに要求される化学量論割合で混合する。硝酸ジルコニル溶液は、濃硝酸を使用して炭酸塩に作用させることによって得た。溶液は、上に定義した意味の範囲内で、モル比条件OH<sup>-</sup>/Zr=0.94に相当する。

この混合物の濃度（種々の元素の酸化物として表す）を80 g/lに調節する。次いで、この混合物を150℃に4時間もたす。

次いで、アンモニア水溶液を反応混合物に、pHが8.5よりも大きくなるように加える。このようにして得られた反応混合物を沸点に2時間もたす。沈降、次いでくみ出すことによって分離した後に、固体生成物を再懸濁させ、このようにして得られた反応混合物を100℃において1時間処理する。次いで、生成物をろ別する。ろ過した後に得られた生成物の一部を900℃において6時間焼成する。それは、表面39 m<sup>2</sup>/gを示す。

#### 例5

本例は、例1～4に挙げる手順に従って得られる生成物の酸素貯蔵容量の測定について記載する。

### 生成物の調製

例1～3における乾燥段階及び例4におけるろ過段階を完了する際に得られる生成物の他の部分を650℃において2時間焼成する。次いで、白金を下記のようにして焼成した生成物上に付着させる。

白金0.05gを含有するヘキサクロロ白金酸100mlをビーカーに導入す

る。上記の焼成した生成物10gを撈拌しながら加える。3時間撈拌した後に、15分間遠心分離することによって固体を溶液から分離する。次いで、白金含浸された生成物を120℃において12時間乾燥させ、次いで480℃において5時間焼成する。得られた生成物は、酸化物に関する金属の0.5重量%の白金含量を示す。

酸素貯蔵容量は、エージした生成物を用いて求める。すなわち、含浸された生成物を交互酸化性／還元性雰囲気下で水10%の存在において900℃において6時間処理し、次いで、第二に、交互酸化性／還元性雰囲気下で水10%の存在において及び酸化性雰囲気において二酸化硫黄（150ppm）の存在又は不存在において450℃で6時間処理する。

### 酸素貯蔵を量化することを可能にするテストの記述

酸素に関する組成物の緩衝力を、酸化性環境において酸素を貯蔵しかつ還元性環境において酸素を戻すその能力によって評価する。テストは、一酸化炭素のパルスが酸素によって逐次に酸化しかつ組成物を再酸化するために酸素のパルスを消費する組成物の能力について評価する。採用する方法は、交互として知られている。

キャリアーガスは、流量10リットル／時の純ヘリウムである。注入は、ガス16mlを含有するループを経て行う。COのパルスは、CO5%をヘリウムに希釈させて含有するガス混合物を使用することによって生成するのに対し、O<sub>2</sub>のパルスは、O<sub>2</sub>2.5%をヘリウムに希釈させて含有するガス混合物から生成する。ガスを、熱伝導率検出器を使用してクロマトグラフィーによって分析する

消費される酸素の量又は転化されたCOの割合は、 $\text{ml O}_2/\text{g}$ として表す  
酸素貯蔵容量 (OSC) を求めることを可能にする。酸素貯蔵力測定は、上に挙げた方法に従って含浸させかつエージしておいた酸化物に関して400℃で実施する。酸素貯蔵力の変動は、下記の式に従って表される：

$$\Delta = 100 (\text{OSC}_1 - \text{OSC}_2) / \text{OSC}_1$$

式中、 $\text{OSC}_1$ は、硫黄の不存在において熱処理した後のOSCを表し、 $\text{OSC}_2$ は、硫黄の存在において熱処理した後のOSCを表す。

酸素貯蔵容量に関する結果を下記の表に挙げる。生成物1～4は、例5において記載したようにして調製しかつ例1～4の手順からそれぞれ生じる生成物に対応する。

生成物	OSC <sub>1</sub> SO <sub>2</sub> 0ppm	OSC <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> 150ppm	Δ
1	6	4.9	18
2	7.5	6.5	13
3	5.6	5.0	12
4 (比較)	7.8	4.3	45



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 97/02351		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 B01D53/94 B01J23/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols): IPC 6 B01D B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 605 274 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 July 1994	1, 3, 5-8
Y	see column 3, line 32 - column 4, line 40 see column 8, line 39-49 see examples 2-5	4
X	EP 0 611 192 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 August 1994	1, 3, 6-8
Y	see column 3, line 39-45 see column 6, line 2-13 see column 7, line 55 - column 8, line 40 see column 9, line 52 - column 10, line 12; examples 1-5, 10	4
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 April 1998		Date of mailing of the international search report 29/05/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hoffmann, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal J Application No

PCT/FR 97/02351

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 21506 A (RHONE POULENC CHIMIE ;BLANCHARD GILBERT (FR); QUEMERE ERIC (FR); T) 18 July 1996 see abstract see page 1, line 20-31 see page 2, line 33 - page 3, line 31 see page 10, line 25-34; claims 1,2 ----	1
X	EP 0 525 677 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD ;TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)) 3 February 1993 see abstract see page 3, line 31 - page 4, line 9; examples 1-7, 12, 17, 20 ----	1,5
X	DE 39 13 972 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 9 November 1989 see page 2, line 45 - page 3, line 35; claim 1; table 1 ----	1
Y	EP 0 385 123 A (GRACE W R & CO) 5 September 1990 see page 6, line 52-53 ----	4
P,Y	US 5 672 557 A (WILLIAMSON W BURTON ET AL) 30 September 1997 see column 4, line 36-38; table 8 ----	4
Y	US 4 868 148 A (HENK MICHAEL G ET AL) 19 September 1989 see column 8, line 26-36 ----	4
P,A	WO 97 30777 A (ASEC MANUFACTURING) 28 August 1997 see page 17, line 20 see page 22, line 7-24 see page 25, line 15-30 see page 33, line 9-22; examples 9,12; table 6 ----	1
A	FR 2 570 087 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 14 March 1986 cited in the application -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal. J Application No

PCT/FR 97/02351

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0605274 A	06-07-94	FR 2699524 A	24-06-94
		AU 668236 B	26-04-96
		AU 5234793 A	30-06-94
		BR 9305146 A	01-11-94
		CA 2111892 A	22-06-94
		DE 605274 T	26-03-98
		FI 935748 A	22-06-94
		JP 6226094 A	16-08-94
		US 5693299 A	02-12-97
		US 5712218 A	27-01-98
		ZA 9309353 A	16-09-94
EP 0611192 A	17-08-94	FR 2701472 A	19-08-94
		AU 664506 B	16-11-95
		AU 5392594 A	18-08-94
		BR 9400473 A	27-09-94
		CA 2115304 A	11-08-94
		FI 940594 A	11-08-94
		JP 6316416 A	15-11-94
		JP 8016015 B	21-02-96
		US 5532198 A	02-07-96
		ZA 9400840 A	05-09-94
WO 9621506 A	18-07-96	FR 2729309 A	19-07-96
		AU 4492196 A	31-07-96
		CA 2209606 A	18-07-96
		EP 0802824 A	29-10-97
EP 0525677 A	03-02-93	JP 6106062 A	19-04-94
		JP 5031367 A	09-02-93
		DE 69206707 D	25-01-96
		DE 69206707 T	09-05-96
DE 3913972 A	09-11-89	JP 1281144 A	13-11-89
		JP 1922065 C	07-04-95
		JP 6044999 B	15-06-94
		US 5075276 A	24-12-91
EP 0385123 A	05-09-90	US 4916105 A	10-04-90
		JP 2233144 A	14-09-90

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 97/02351

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5672557 A	30-09-97	AU 677600 B	01-05-97
		AU 4921393 A	26-04-94
		CA 2144627 A	14-04-94
		EP 0662862 A	19-07-95
		JP 2708963 B	04-02-98
		JP 7507493 T	24-08-95
		MX 9305926 A	31-08-94
		WO 9407600 A	14-04-94
US 4868148 A	19-09-89	AU 624390 B	11-06-92
		AU 3757289 A	05-01-90
		EP 0418305 A	27-03-91
		JP 3502721 T	20-06-91
		MX 169039 B	17-06-93
		WO 8911906 A	14-12-89
		US 5024824 A	18-06-91
WO 9730777 A	28-08-97	NONE	
FR 2570087 A	14-03-86	AU 576263 B	18-08-88
		AU 4737285 A	20-03-86
		CA 1254170 A	16-05-89
		DE 3563986 A	01-09-88
		EP 0178958 A	23-04-86
		JP 1494986 C	16-05-89
		JP 61087886 A	06-05-86
		JP 63042709 B	25-08-88
		US 4749462 A	07-06-88
		US 4657644 A	14-04-87